





METHOD FOR FIRING CERAMIC HONEYCOMB BODIES

Patent number: JP2001519310T
Publication date: 2001-10-23
Inventor:
Applicant:
Classification:
- **international:** **C04B38/00; C04B38/00;** (IPC1-7): C04B35/622;
C04B35/64
- **europaean:** C04B38/00B
Application number: JP20000514861T 19980910
Priority number(s): US19970061262P 19971003; WO1998US19008
19980910

Also published as:

 WO9918047 (A1)
 EP1027304 (A1)
 EP1027304 (B1)
 DE69830852T (T2)

Report a data error here

Abstract not available for JP2001519310T
Abstract of corresponding document: **WO9918047**

A method of fabricating a cordierite ceramic honeycomb structural body which includes the following steps: formulating a batch of raw materials comprising a mixture of kaolin clay, talc, alumina and other cordierite-forming materials, each included in the batch in an effective amount such that the batch is capable of yielding a fired honeycomb body whose predominant crystal phase is cordierite; intimately blending the raw materials with an effective amount of vehicle and forming aids to impart plastic formability and green strength to the raw materials and to form a plastic mixture; forming the raw materials into a green honeycomb structural body by extrusion and thereafter drying and firing the green honeycomb structural body. The firing of the green honeycomb structural body is accomplished through a four-phase heating process as follows (1) heating the green body to a first temperature ranging between about 750-850 DEG C; (2) heating to a second temperature ranging between about 1250 to 1350 DEG C; and finally, (3) to a third temperature of at least 1390 DEG C, and (4) maintaining a temperature of at least 1390 but less than 1420 DEG C, for a period of about 12 to 20 hours. In one embodiment, an oxidizing firing atmosphere, comprising no greater than about 6 % O₂, is maintained at firing temperatures above the first temperature. Alternatively, a reducing as opposed to an oxidizing, firing atmosphere, comprising no greater than about 3 % CO, is maintained at firing temperatures above the first temperature.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Were contained in the batch in the effective amount in which each raw material can generate the calcinated honeycomb object the main crystal phase of whose is cordierite. The batch of the raw material which consists of mixture of kaolin clay, talc, an alumina, and other cordierite formation ingredients is blended. Said raw material is well mixed with an effective quantity of a vehicle, and a shaping assistant. Give a plastic moldability and non-calcinated reinforcement to said raw material, and plasticity mixture is formed. Said raw material is fabricated on a non-calcinated honeycomb structure object by extrusion. After an appropriate time, This non-calcinated honeycomb structure object is dried. Said non-calcinated honeycomb structure object Heat to the 1st temperature of the range of about 750-850 degrees C, and it heats after an appropriate time to the 2nd temperature of the range of about 1250-1350 degrees C. It heats in the 3rd temperature of at least 1390 degrees C after an appropriate time. After an appropriate time, O₂ of the selected period [in / for this 3rd temperature / the temperature of about 12 to 20 hours which carries out soaking-period maintenance and exceeds said 1st temperature], and the amount to about 6% The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object characterized by including each process which maintains the oxidization firing environments to include.

[Claim 2] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by the range of said 1st temperature being about 790 to 810 degrees C.

[Claim 3] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by said 1st temperature being 800 degrees C of abbreviation.

[Claim 4] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by the range of said 2nd temperature being about 1275 to 1285 degrees C.

[Claim 5] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by setting up the baking rate of a before [from the range of said 1st temperature / the range of said 2nd temperature] among about 40-100 degrees C.

[Claim 6] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by setting up the baking rate of a before [from the range of said 2nd temperature / the range of said 3rd temperature] among about 10-50 degrees C.

[Claim 7] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by said 2nd temperature being 1280 degrees C of abbreviation.

[Claim 8] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by said 3rd temperature being 1403 degrees C of abbreviation.

[Claim 9] All the baking periods from said 1st temperature to said 2nd temperature, and 5% of O₂ The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by maintaining the included oxidizing atmosphere.

[Claim 10] All the baking periods from said 2nd temperature to said 3rd temperature, and 1% of O₂ The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by maintaining the included oxidizing atmosphere.

[Claim 11] 2% of [between the whole term of said soaking period, and] O₂ The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by maintaining the included oxidizing atmosphere.

[Claim 12] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 1 characterized by maintaining the oxidizing atmosphere which contains 2% of CO during the whole term of said soaking period.

[Claim 13] Were contained in the batch in the effective amount in which a raw material can generate the

calcinated honeycomb object the main crystal phase of whose is cordierite respectively. The batch of the raw material which consists of mixture of kaolin clay, talc, an alumina, and other cordierite formation ingredients is blended. Said raw material is well mixed with an effective quantity of a vehicle, and a shaping assistant. Give a plastic moldability and non-calcinated reinforcement to said raw material, and plasticity mixture is formed. Said raw material is fabricated on a non-calcinated honeycomb structure object by extrusion. After an appropriate time, This non-calcinated honeycomb structure object is dried. Said non-calcinated honeycomb structure object Heat to the 1st temperature of the range of about 750-850 degrees C, and it heats after an appropriate time to the 2nd temperature of the range of about 1250-1350 degrees C. It heats in the 3rd temperature of at least 1390 degrees C after an appropriate time. After an appropriate time, The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object which carries out soaking-period maintenance and is characterized by including each process which maintains the selected period [in / for this 3rd temperature / the temperature exceeding said 1st temperature of about 12 to 20 hours], and the reduction firing environments containing CO of the amount which does not exceed about 3%.

[Claim 14] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by the range of said 1st temperature being about 790 to 810 degrees C.

[Claim 15] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by said 1st temperature being 800 degrees C of abbreviation.

[Claim 16] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by the range of said 2nd temperature being about 1275 to 1285 degrees C.

[Claim 17] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by setting up the baking rate of a before [from the range of said 1st temperature / the range of said 2nd temperature] among about 40-100 degrees C.

[Claim 18] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by setting up the baking rate of a before [from the range of said 2nd temperature / the range of said 3rd temperature] among about 10-50 degrees C.

[Claim 19] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by said 2nd temperature being 1280 degrees C of abbreviation.

[Claim 20] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object of claim 13 ** characterized by said 3rd temperature being 1403 degrees C of abbreviation.

[Claim 21] The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by maintaining the reduction firing environments containing all the baking periods from said 1st temperature to said 2nd temperature, and 2% of CO.

[Claim 22] O₂ which does not exceed about 6% in the burning temperature between 1100 degrees C and 1300 degrees C The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 13 characterized by maintaining the included oxidizing atmosphere.

[Claim 23] Said oxidizing atmosphere is about 1% of O₂. The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object according to claim 22 characterized by containing.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

This invention is TEYUDORU. C. GEORUGYUU and Andreas The U.S. temporary application 60th / No. 061 or 262 for which Schmidt applied on October 3, 1997 It is the application which asserted the right of "the baking approach of a ceramic honeycomb object."

[0002]

Technical field to which invention belongs This invention relates to the manufacture approach of a cordierite (cordierite) ceramic honeycomb structure object. Especially this invention relates to the manufacture approach of the cordierite ceramic honeycomb structure object equipped with the heat expansion characteristic and strength property using a baking process including ambient atmosphere control which have been improved.

[0003]

Prior art It is known that the structure which was created from the cordierite which is a crystal magnesium aluminum silicate ingredient (2MgO , $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$, and 5SiO_2) and which generally has a honeycomb configuration covers a quite large temperature requirement, and a low coefficient of thermal expansion is shown. Therefore, if there are many ratios of this crystal phase in a ceramic object, wonderful thermal shock resistance will be given to a ceramic object.

[0004]

With this wonderful thermal shock resistance and wonderful refractoriness, it consisted of cordierite and the monolithic ceramic honeycomb structure object which was converted into cordierite as a main crystal phase and by which extrusion molding was carried out has spread widely as the base material and filter of the catalyst in processing of the combustion exhaust gas which occurs from an internal combustion engine. Other useful products created from such an ingredient can be used as a diesel particle, a filter and a filter for fluids like a ultrafiltration equipment, or a base material of a wood stove combustor or the deNOX catalytic converter of an electric power plant. Manufacturing such a ceramic object from the batch mixture which consists of clay, talc, and an alumina and in which extrusion is possible is indicated by U.S. Pat. No. 3,885,977 (outside of frosting), No. 4,001,028 (outside of frosting), No. 5,114,644 (outside of BIORU), and No. 5,258,150 (outside of MAKERU), and these components form the cordierite as an extrusion-molding object in it in response to the time of baking of mold goods.

[0005]

Although a cordierite product which was indicated by these patents shows moderate reinforcement and a heat-resistant impact property to many applications, it is exposed to a repetitive and wide range physical and thermal impact for an application [like / for automobiles] of a certain kind. Therefore, a careful package is needed in order to make the incidence rate of product breakage into min. Probably, to the application to which it will come especially, amelioration of reinforcement and/or thermal shock resistance will be useful.

[0006]

Therefore, the main purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the cordierite ceramic honeycomb structure object which raised reinforcement and thermal shock resistance by baking by controlled atmosphere.

[0007]

Other purposes of this invention will become clear from the following publication.

[0008]

Outline of invention This invention offers the manufacture approach of a cordierite ceramic honeycomb structure object which shows the strength property and thermal shock resistance which have been improved.

Baking by this controlled atmosphere has the further advantage which decreases the contraction at the time of baking.

[0009]

This invention is a thing about the manufacture approach of a cordierite ceramic honeycomb structure object. This approach Each raw material was contained in the batch in the effective amount which can generate the calcinated honeycomb object the main crystal phase of whose is cordierite. Blend the batch of the raw material which consists of mixture of kaolin clay, talc, an alumina, and other cordierite formation ingredients, and the above-mentioned raw material is well mixed with an effective quantity of a vehicle, and a shaping assistant. A plastic moldability and non-calcinated reinforcement are given to the above-mentioned raw material, plasticity mixture is formed, the above-mentioned raw material is fabricated on a non-calcinated honeycomb structure object by extrusion, and each process which makes dry it and calcinates this non-calcinated honeycomb structure object is included after an appropriate time. Baking of the above-mentioned non-calcinated honeycomb structure object is attained by the following four-step heating process. namely, (1) above-mentioned non-calcinated honeycomb structure object -- first -- the 1st temperature of the range of about 750-850 degrees C -- heating -- (2) -- the 2nd temperature of the range of about 1250-1350 degrees C -- heating -- the last -- (3) -- the 3rd temperature of at least 1390 degrees C -- heating -- (4) -- temperature lower than 1420 degrees C is maintained from about 12 hours at these at least 1390 degrees C for 20 hours. O₂ which does not exceed about 6% in the burning temperature exceeding the 1st temperature of the above in the one example The oxidation firing environments to include is maintained. The cordierite ceramic honeycomb structure object equipped with the improved reinforcement is acquired by this controlled oxidation baking procedure.

[0010]

Also in other examples, although the controlled same four-step heating schedule attains baking of a non-calcinated honeycomb structure object, in the burning temperature exceeding the 1st temperature of the above, the firing environments which contains CO which does not exceed about 3% contrary to oxidation is maintained.

[0011]

The cordierite ceramic honeycomb structure object equipped with the improved thermal shock resistance, reinforcement, and burning shrinkage is acquired by this controlled reduction baking procedure.

[0012]

Detailed description The raw material for a ceramic batch useful to production of the cordierite ceramic honeycomb structure object manufactured according to this invention can be chosen from the suitable source of an ingredient. Generally because of such a ceramic the raw material which produces high grade clay, talc, an alumina, an aluminum hydroxide, and a magnesia (MgO) is used, and they should be satisfied. However, the heat expansion characteristic of a cordierite product and refractoriness receive a bad influence by existence of the impurity which consists of calcia (CaO), soda, and alkali like potash as known well. Therefore, the raw material of the batch which does not contain calcium, Na, and K will be used when the highest refractoriness and thermal shock resistance are required of a product.

[0013]

The desirable industrial use batch ingredients used for the manufacture of a cordierite ceramic object with a very low thermal expansion by which extrusion molding was carried out are clay, talc, and an alumina, and, generally clay is plate-like crystal habit (platey habit) more nearly rather than accumulation crystal habit (stacked habit).

It consists of kaolinite clay which ****. The processing which breaks crystal accumulation to a scutellum can be made to generate the batch of the raw material which can be made to generate a plate-like kaolin by conditioning of accumulation kaolinite clay, or contains clay.

[0014]

Although it is made into suitable preforming, i.e., the non-calcinated body, in order to make a dry batch convert into cordierite by baking, all of much known technique can attain. a cordierite product is porosity -- ** -- better -- it comes out, and the above-mentioned batch is mixed with a binder, it is simply pressed in the configuration of preforming, or preforming is formed of hot pressing.

[0015]

The desirable shaping technique is extrusion molding about industrial production of a cordierite ceramic product like a ceramic honeycomb which has an even or thin wall. The batch mixture suitable for extrusion molding mixes a dry batch with a suitable liquid vehicle, and is prepared. What is necessary is for the above-mentioned vehicle just to consist of extrusion assistants required to give sufficient non-calcinated

reinforcement which gives a plastic moldability to water and a batch, and is equal to the breakage before after [shaping] baking. Or an extrusion assistant may be mixed with a ceramic batch ingredient.

[0016]

It extrudes and the examples which the above-mentioned extrusion assistant usually consists of a binder and a plasticizer, and are used from the former, and will be used from now on and which are assistants are methyl cellulose and stearin acid alkali. The batch of this format that generally contains 25 - 35% of water has sufficient plasticity, and can form easily preforming which is very thin, namely, was equipped with the wall with a thickness of less than 1mm by extrusion molding. The plasticized batch can be effectively fabricated also with a roll or a press, and the member rolled or pressed is used as it is next, or is assembled by the more complicated configuration in advance of baking. The plasticized batch, i.e., the baking procedure used for making cordierite convert into the containing ceramic product in a non-calcinated ceramic object, affects the property of the ceramic obtained delicately. The conventional baking process by which current use is carried out is 6% or more of O₂ typically. It consists of calcinating the non-calcinated body at the temperature of the range of 1340-1450 degrees C, maintaining the oxidizing atmosphere to include. Although the ceramic product containing cordierite which should be satisfied was generated by this conventional baking process, many properties containing reinforcement and thermal shock resistance were corrected by the baking procedure in which versatility was corrected, and it turned out that it is improved.

[0017]

According to the approach of this invention, a cordierite honeycomb structure object is acquired by using four steps of baking processes, and a non-calcinated ceramic honeycomb structure object is calcinated at the temperature which can complete the perfect combustion of the organic substance which exists in the inside of the body, and removal of the moisture absorbed first. In this 1st baking phase, heating at the 1st temperature of the range between about 750-850 degrees C is needed. The 2nd baking phase following the baking phase of this 1st ** is O₂. It includes heating further in the oxidizing atmosphere which does not exceed about 6% at the 2nd temperature of the range between about 1250-1350 degrees C. The 3rd baking phase is O₂. It includes heating a non-calcinated honeycomb structure object further at the 3rd temperature which does not exceed 1420 degrees C at at least 1390 degrees C, maintaining the oxidizing atmosphere which does not exceed about 6%. Although the last baking phase [4th] is enough if there is generally as long as about 12 to 20 hours, it includes maintaining sufficient time amount acquiring perfect crystallization of a ceramic object, and the above-mentioned honeycomb structure object to 1390 degrees C or the temperature beyond it. Owhile the temperature of the soak (soak) baking phase of the above 4th is maintained 2 The oxidizing atmosphere which does not exceed about 6% is maintained. Use of few controlled baking procedures of this oxygen acquires the cordierite ceramic honeycomb structure object whose reinforcement improved as compared with the cordierite ceramic calcinated using the standard baking procedure.

[0018]

The following temperature requirements were used in the gestalt of desirable implementation of the four steps of above-mentioned baking procedures. (1) -- the 1st 790-810-degree C temperature requirement which makes about 800 degrees C the most desirable temperature, and (2) -- the 2nd 1275-1285-degree C temperature requirement which makes about 1280 degrees C the most desirable temperature, and (3) -- the 3rd 1400-1405-degree C temperature requirement which makes about 1403 degrees C the most desirable temperature. [namely,]

[0019]

The baking rate desirable for the above-mentioned four-step baking procedure is as follows. (1) The baking rate between about 40-100 degrees C is desirable from the 1st temperature requirement to the 2nd temperature requirement, and the baking rate between about 10-50 degrees C is desirable from the (2) 2nd temperature requirement to the 3rd temperature requirement.

[0020]

An ambient atmosphere desirable for the above-mentioned four-step baking procedure consists of maintaining the following oxidizing atmosphere. (1) Between the whole term of baking from the 1st temperature to the 2nd temperature, and O₂ Between the whole term of baking from about 5%, and the (2) 2nd temperature to the 3rd temperature, and O₂ During [all / about 1% and / (3)] a soak temperature period and O₂ About 2%.

[0021]

One deformation of the four steps of above-mentioned baking cycles includes that CO maintains 2% of reducing atmosphere among the temperature of the 4th soak baking phase. Generally the ceramic cordierite

honeycomb structure object acquired using this controlled baking procedure shows the improved thermal shock resistance and the reinforcement which is equal to the structure obtained using a standard baking procedure.

[0022]

Baking of a non-calcinated honeycomb structure object is equipped with the 1st same baking phase in other examples. Although three controlled baking phases following this 1st baking phase have the same temperature schedule, CO is kept opposite to oxidation to 2% of reduction firing environments. If the thermal shock resistance, reinforcement, and burning shrinkage which will have been improved as compared with the cordierite ceramic calcinated using the standard baking procedure if this controlled reduction baking procedure was used are shown, a cordierite ceramic honeycomb structure object will be acquired.

[0023]

By referring to the following detailed example which meant explanation of the desirable approach for performing this invention, he could understand this invention further.

[0024]

Example Three kinds of ceramic batches which have the suitable presentation of following weight % about manufacture of a cordierite content ceramic were prepared.

[0025]

[Table 1]

原 料	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
ジョージア・カオリン・ハイドライトMP粘土	12.5%	12.5%	12.5%
ジョージア・カオリン・グロマックスLL粘土	21%	21%	21%
バレット・ミネラルズ96-76滑石	35%	35%	35%
アルコアHVAFGアルミナ	14%	-	-
アルカンC701RGEアルミナ	-	14%	14%
ユニミン・イムシル・シリシウムジオキシド	2.5%	2.5%	2.5%
再生未焼成材料	12%	12%	12%
メチルセルローズ可塑剤/バインダ	2.5%	2.5%	2.5%
ステアリン酸アルカリ押出し助材	0.5%	0.5%	0.5%

Each of three kinds of batches was mixed completely, and the homogeneous batch was formed.

[0026]

By adding water to the batch fitted in within the plow mold shear mixer made from LODIGE (the Connecticut Stamford whereabouts), the batch for extrusion molding for [each] three kinds of examples was separately prepared from the desiccation batch ingredient. The water of about 31% of amount of the total weight of a batch was added, mixing was continued for about 3 minutes, and the homogeneous batch was obtained. the honeycomb base material which extrudes three kinds of mixed batches by the pressure of about 2800 psi(s) (19.3MPa) separately, and has the diameter of 4.0-5.66 inches (10.16-14.38cm) and die length of 3.8-6.0 inches (9.65-15.24cm), and has 400 cels / square inch (61 cels / square -- sentimental) was formed.

[0027]

Next it was made to dry, and the non-calcinated ceramic honeycomb base material offered in this way was calcinated, and it was made to convert into a cordierite ceramic according to each of six kinds of firing-environments schedules displayed on the following Table 2 and 3. Although all the ceramic base materials were calcinated using a different firing environments from the same time amount / temperature schedule according to Table 2 and 3, each honeycomb base material was converted into the cordierite content ceramic honeycomb object from the non-calcinated honeycomb ceramic.

[0028]

If Table 2 is referred to in a detail, the baking schedule reported there is classified as follows. (1) The baking schedule of No. 1 expresses the baking schedule which consists of a standard firing environments, a (2) 2 No. baking schedule expresses the baking schedule using a hyperoxia firing environments, a (3) 3 No. baking schedule expresses one example of this invention using a hypoxia firing environments, and a (4) 4-6 No. baking schedule expresses the example of the baking schedule using the reduction firing environments of this invention.

[0029]

[Table 2]

焼成スケジュールNo.	温度範囲 (°C)	焼成雰囲気
1	800-1160	6 % O ₂
	1160-1280	6 % O ₂
	1280-1403	6 % O ₂
	均熱1403	4 % O ₂
2	800-1160	9 % O ₂
	1160-1280	9 % O ₂
	1280-1403	7 % O ₂
	均熱1403	7 % O ₂
3	800-1160	5 % O ₂
	1160-1280	5 % O ₂
	1280-1403	1 % O ₂
	均熱1403	2 % O ₂
4	800-1160	6 % O ₂
	1160-1280	6 % O ₂
	1280-1403	6 % O ₂
	均熱1403	2 % CO
5	800-1160	2 % CO
	1160-1280	1 % O ₂
	1280-1403	2 % CO
	均熱1403	2 % CO
6	800-1160	2 % CO
	1160-1280	2 % CO
	1280-1403	2 % CO
	均熱1403	2 % CO

[Table 3]

加熱速度 (°C/時)	温度範囲 (°C)
55	室温-600
86	600-700
100	700-900
93	900-1040
40	1040-1160
72	1160-1280
40	1280-1320
35	1320-1390
7	1390-1397
6	1397-1403

The physical characteristic of the baking cordierite ceramic honeycomb object acquired by three kinds of extrusion molding and six kinds of firing environments which can be compared was compared. These each extrudes and the result of each evaluation of the honeycomb object calcinated variously is reported to the following table 4. The average disruptive strength multiplier about each ceramic object formed in Table 4 (MOR) It is shown by kPa. moreover, the numeric value which the average coefficient of thermal expansion (CTE) determined by measurement of the constituent covering the range of 25-800 degrees C is 10-7/degree C, and broke variation of tolerance with the honeycomb object further calcinated with average dimension contraction, i.e., a non-calcinated honeycomb object, with the dimension of a non-calcinated honeycomb object is reported by % about the ceramic object formed in versatility.

[0030]

[Table 4]

押出しサンプル No.	焼成スケジュール	MOR (kPa)	CTE ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	収縮率 (%)
1	1	1000	3.35	2.65
	2	960	---	---
	3	1030	---	---
	4	1025	3.55	2.65
	5	1030	3.95	2.45
	6	1080	4.10	2.35
2	1	935	4.35	1.95
	2	910	---	---
	3	955	---	---
	4	925	3.75	1.95
	5	970	4.25	1.75
	6	985	4.75	1.70
3	1	1045	4.40	2.15
	2	1040	---	---
	3	1060	---	---
	4	1015	4.05	2.15
	5	1075	4.55	1.95
	6	1130	4.95	1.90

The following thing is understood when you examine the above-mentioned data. The cordierite ceramic object calcinated under hypoxia ambient atmosphere conditions by the 1st shows MOR exceeding MOR which the cordierite ceramic object calcinated under the criterion, i.e., a hyperoxia ambient atmosphere condition, shows. This result is clearly explained to drawing 1. That is, three kinds of all constituents calcinated to the baking schedule of No. 3 show high MOR as compared with the same constituent calcinated to the baking schedule of No. 1 or No. 2. The cordierite ceramic object calcinated under reducing atmosphere conditions by the 2nd shows MOR exceeding MOR which the cordierite ceramic object calcinated under standard laboratory atmosphere conditions shows. This result is clearly explained to drawing 2. That is, the constituent calcinated to the baking schedule (2% of CO was maintained all the time during baking) of No. 6 shows high CTE as compared with the same constituent calcinated under the standard laboratory atmosphere conditions of a baking schedule of No. 1. The cordierite ceramic object calcinated under reducing atmosphere conditions by the 3rd shows MOR exceeding MOR which the ceramic object calcinated under standard laboratory atmosphere conditions shows. This result is clearly explained to drawing 3. That is, all of three kinds of constituents calcinated to the baking schedule of No. 5 or No. 6 show high MOR as compared with the same constituent calcinated under the standard laboratory atmosphere conditions of a baking schedule of No. 1. Finally, the cordierite ceramic object calcinated under reducing atmosphere conditions shows the burning shrinkage which is less than the burning shrinkage which the ceramic object calcinated under standard laboratory atmosphere conditions shows. This result is clearly explained to drawing 3. That is, all of three kinds of constituents calcinated to the baking schedule of No. 5 or No. 6 show low burning shrinkage as compared with the same constituent calcinated under the standard laboratory atmosphere conditions of a baking schedule of No. 1.

[0031]

Reinforcement and thermal shock resistance are especially influenced by the property of a cordierite ceramic honeycomb structure object by modification of the ambient atmosphere used for baking in this invention so that clearly from an above-mentioned publication. The ambient atmosphere used for each example should note being what should be experientially determined based on the property which the cordierite ceramic structure is expected.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]

Graph which shows the comparison of a disruptive strength multiplier (MOR) when three kinds of cordierite content honeycomb objects which have the presentation which can be compared and were extruded separately are calcinated using three kinds of different ambient atmospheres [Drawing 2]

Graph which shows the comparison of a coefficient of thermal expansion (CTE) when three kinds of

cordierite content honeycomb objects which have the presentation which can be compared and were extruded separately are calcinated using four kinds of different ambient atmospheres [Drawing 3]
Graph which shows the comparison of a disruptive strength multiplier (MOR) when three kinds of cordierite content honeycomb objects which have the presentation which can be compared and were extruded separately are calcinated using four kinds of different ambient atmospheres [Drawing 4]
The graph which shows the comparison of the rate of a heat shrink when three kinds of cordierite content honeycomb objects which have the presentation which can be compared and were extruded separately are calcinated using four kinds of different ambient atmospheres

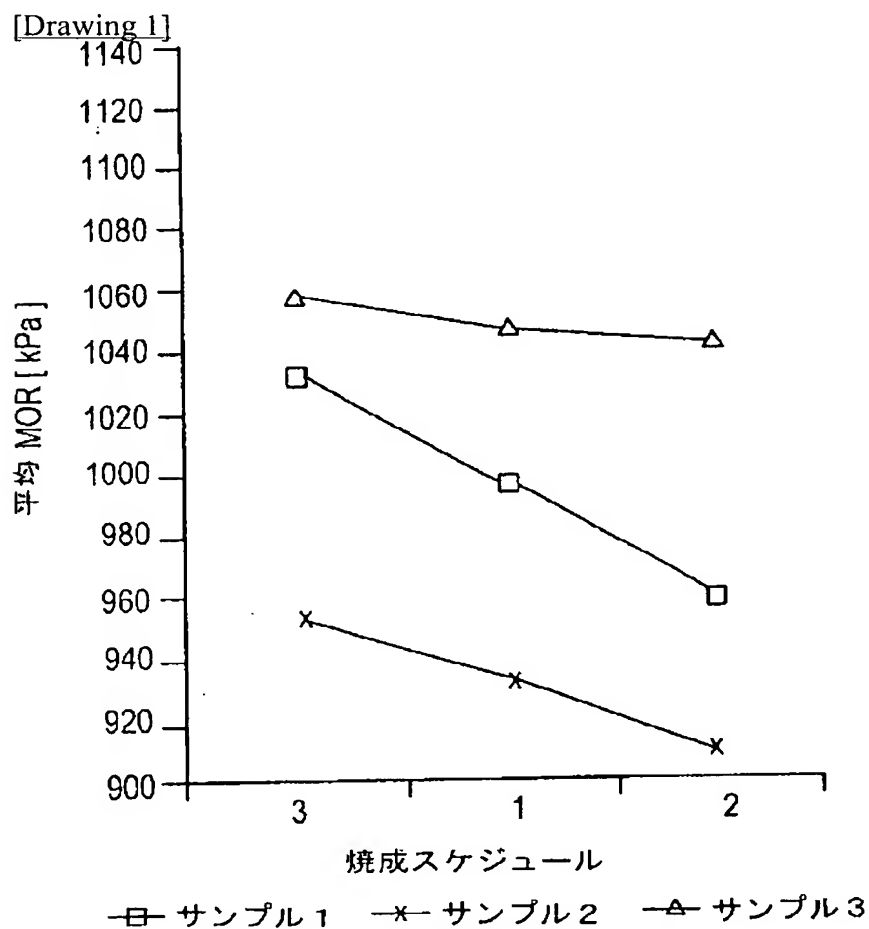
[Translation done.]

* NOTICES *

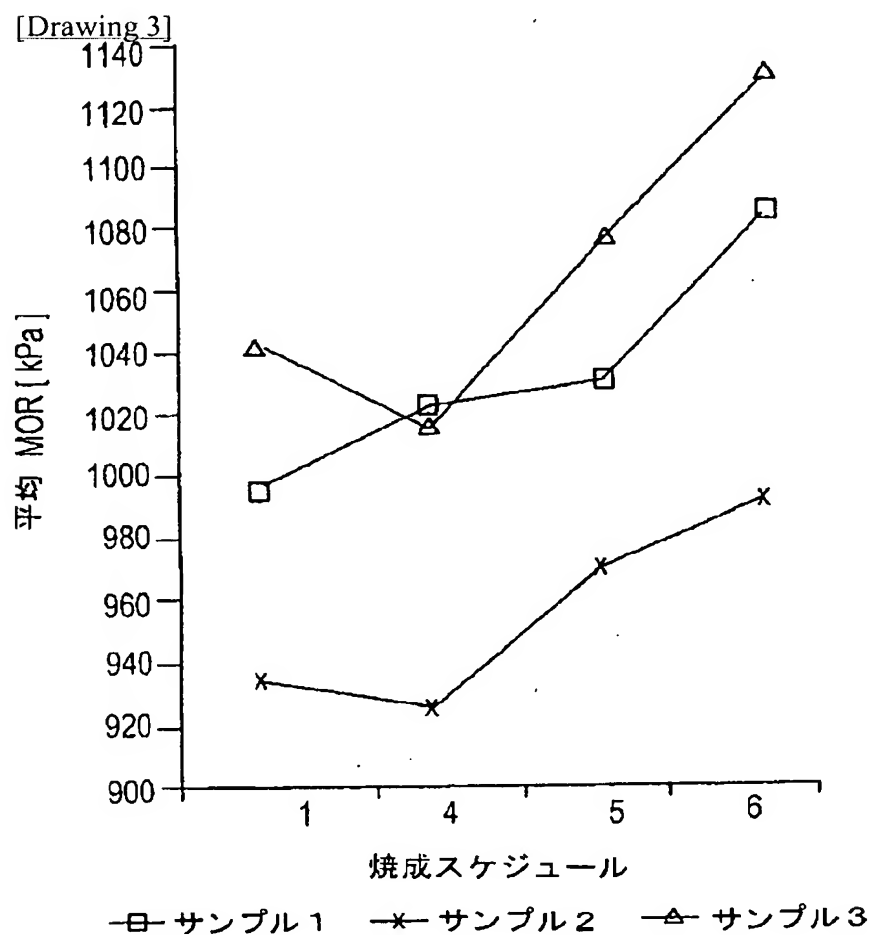
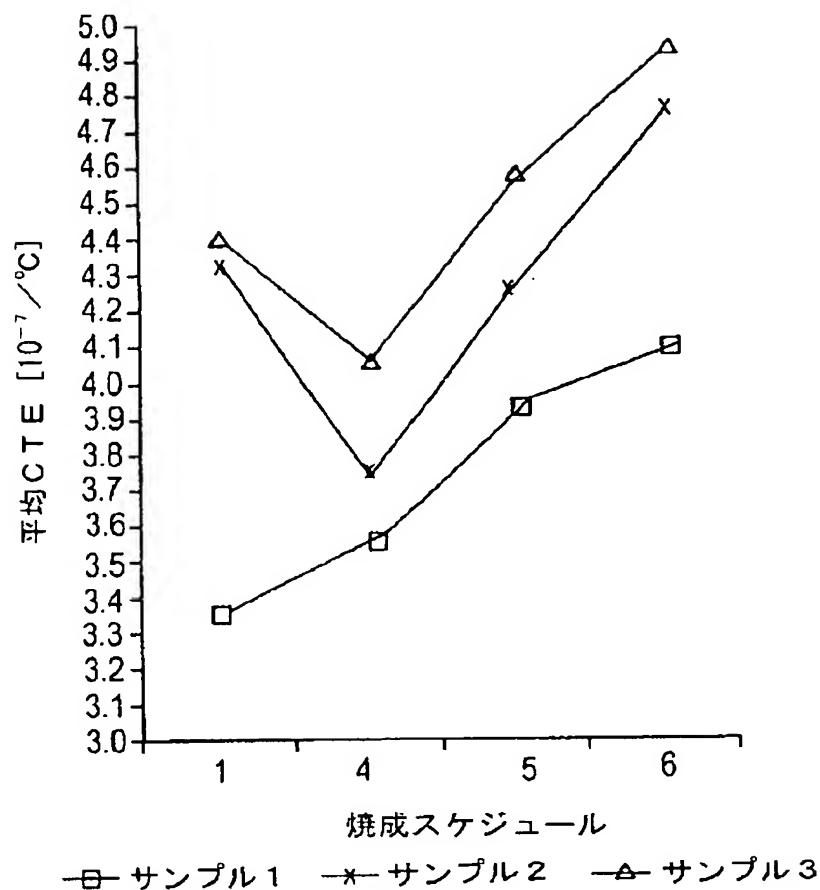
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

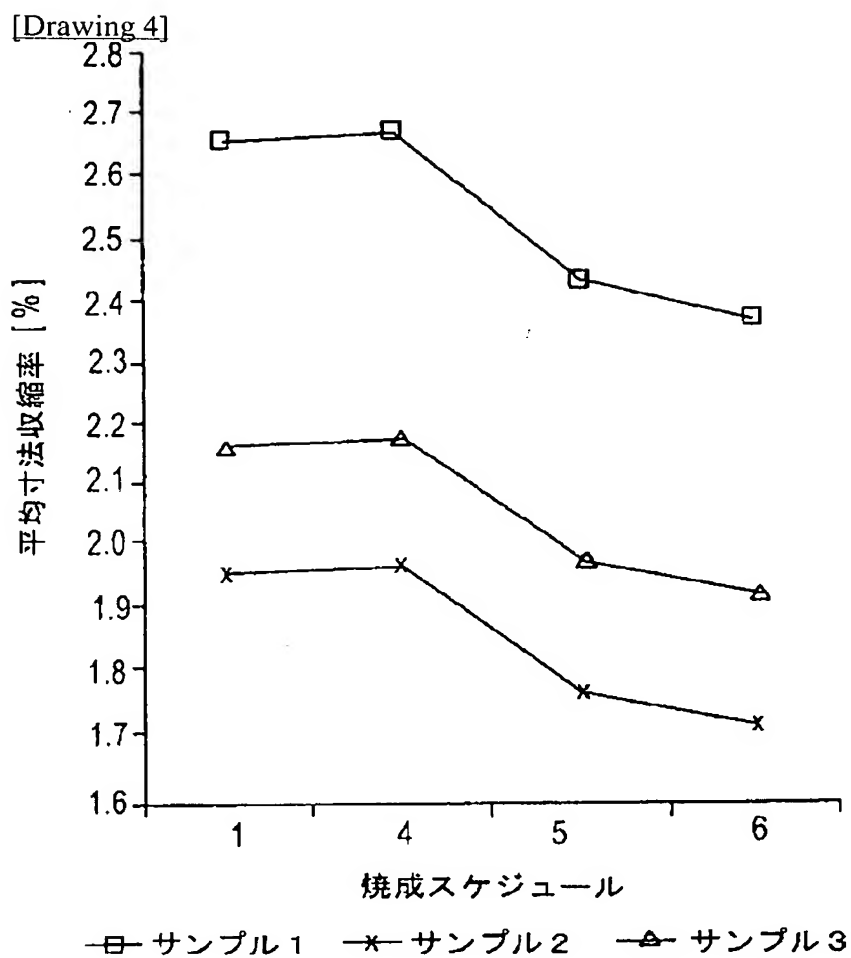
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS



[Drawing 2]





[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 1st partition of the 3rd section
 [Publication date] January 5, Heisei 18 (2006. 1.5)

[Official announcement number] ** table 2001-519310 (P2001-519310A)
 [Official announcement day] October 23, Heisei 13 (2001. 10.23)
 [Application number] Application for patent 2000-514861 (P2000-514861)
 [International Patent Classification]

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

[FI]

C04B 35/00 E

C04B 35/64 C

[Procedure revision]
 [Filing Date] August 25, Heisei 17 (2005. 8.25)
 [Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] Claim 13
 [Method of Amendment] Modification
 [The contents of amendment]
 [Claim 13]

Each raw material blends the batch of the raw material which consists of mixture of the kaolin clay and talc which were contained in the batch in the effective amount which can generate the calcinated honeycomb object the main crystal phase of whose is cordierite, an alumina, and other cordierite formation ingredients, Said raw material is well mixed with an effective quantity of a vehicle, and a shaping assistant, a plastic moldability and non-calcinated reinforcement are given to said raw material, and plasticity mixture is formed,

By extrusion, said raw material is fabricated on a non-calcinated honeycomb structure object, and this non-calcinated honeycomb structure object is dried after an appropriate time,
 Said non-calcinated honeycomb structure object Heat to the 1st temperature of the range of about 750-850 degrees C, and it heats after an appropriate time to the 2nd temperature of the range of about 1250-1350 degrees C. After an appropriate time, it heats in the 3rd temperature of at least 1390 degrees C, and soaking-period maintenance is carried out and the selected period [in / for this 3rd temperature / the temperature exceeding said 1st temperature of about 12 to 20 hours] and the reduction firing environments containing CO of the amount which does not exceed about 3% are maintained,
 The manufacture approach of the cordierite honeycomb structure object characterized by including each process.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-519310

(P2001-519310A)

(43) 公表日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 4 B 35/622
35/64

識別記号

F I

C 0 4 B 35/00
35/64

テーマコード* (参考)

E 4 G 0 3 0
C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-514861(P2000-514861)
(86) (22) 出願日 平成10年9月10日(1998.9.10)
(85) 翻訳文提出日 平成12年4月3日(2000.4.3)
(86) 国際出願番号 PCT/US98/19008
(87) 国際公開番号 WO99/18047
(87) 国際公開日 平成11年4月15日(1999.4.15)
(31) 優先権主張番号 60/061, 262
(32) 優先日 平成9年10月3日(1997.10.3)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CN, ID, JP

(71) 出願人 コーニング インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831
コーニング リヴァーフロント プラザ
1
(72) 発明者 ゲオルギュー, トッダー シー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870
ペインテッド ポスト ウィロー ドラ
イヴ 29
(72) 発明者 シュミット, アンドレーアス
ドイツ連邦共和国 D-67655 カイザル
スラウテルン ヘルツォーク-フォン-ヴ
アイマー-シュトラッセ 19
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム体の焼成方法

(57) 【要約】

各原料が、その主結晶相がコージェライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でバッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコージェライト形成材料の混合物からなる原料のバッチを配合し、上記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、上記原料に可塑性成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、押出しによって上記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、この未焼成ハニカム構造体を乾燥させかつ焼成する各工程を含む、コージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法。上記未焼成ハニカム構造体の焼成は、下記の4段階加熱工程によって達成される。すなわち、(1) 上記未焼成ハニカム構造体を、先ず約750~850℃の範囲の第1の温度に加熱し、(2) しかる後、後約1250~1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、最後に(3) 少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、(4) この少なくとも1390℃で1420℃よりも低い温度を約12時間から20時間維持する。一つの実施例では、約6%を超えないO₂を含む酸化焼成

雰囲気を上記第1の温度を超える焼成温度において維持してゐる。他の実施例においては、酸化とは反対に、約3%を超えないCOを含む還元焼成雰囲気を上記第1の温度を超える焼成温度において維持している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 各原料が、その主結晶相がコージェライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でバッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコージェライト形成材料の混合物からなる原料のバッチを配合し、

前記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、前記原料に可塑成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、

押出しによって前記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、該未焼成ハニカム構造体を乾燥させ、

前記未焼成ハニカム構造体を、約750～850℃の範囲の第1の温度に加熱し、しかる後、約1250～1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、しかる後、少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、しかる後、該第3の温度を約12時間から20時間の均熱期間維持し、前記第1の温度を超える温度における選択された期間、約6%までの量のO₂を含む酸化焼成雰囲気を維持する、各工程を含むことを特徴とするコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】 前記第1の温度が約790℃から810℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】 前記第1の温度が略800℃であることを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】 前記第2の温度が約1275℃から1285℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】 前記第1の温度の範囲から前記第2の温度の範囲までの間の焼成速度を、約40～100℃の間に設定することを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】 前記第2の温度の範囲から前記第3の温度の範囲までの間の焼成速度を、約10～50℃の間に設定することを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項7】 前記第2の温度が略1280℃であることを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】 前記第3の温度が略1403℃であることを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】 前記第1の温度から前記第2の温度までの全焼成期間、5%のO₂を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 前記第2の温度から前記第3の温度までの全焼成期間、1%のO₂を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 前記均熱期間の全期間、2%のO₂を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項12】 前記均熱期間の全期間、2%のCOを含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項1記載のコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項13】 各原料が、その主結晶相がコージェライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でバッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコージェライト形成材料の混合物からなる原料のバッチを配合し、

前記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、前記原料に可塑成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、

押出しによって前記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、該未焼成ハニカム構造体を乾燥させ、

前記未焼成ハニカム構造体を、約750～850℃の範囲の第1の温度に加熱し、しかる後、約1250～1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、しかる後、少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、しかる後、該第3の温度を約12時間から20時間の均熱期間維持し、前記第1の温度を超える温度における選択された期間、約3%を超えない量のCOを含む還元焼成雰囲気を維持する、各工程を含むことを特徴とするコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項14】 前記第1の温度が約790℃から810℃の範囲であるこ

とを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項15】 前記第1の温度が略800℃であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項16】 前記第2の温度が約1275℃から1285℃の範囲であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項17】 前記第1の温度の範囲から前記第2の温度の範囲までの間の焼成速度を、約40～100℃の間に設定することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項18】 前記第2の温度の範囲から前記第3の温度の範囲までの間の焼成速度を、約10～50℃の間に設定することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項19】 前記第2の温度が略1280℃であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項20】 前記第3の温度が略1403℃であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項21】 前記第1の温度から前記第2の温度までの全焼成期間、2%のCOを含む還元焼成雰囲気を維持することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項22】 1100℃と1300℃との間の焼成温度において約6%を超えないO₂を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項23】 前記酸化雰囲気が約1%のO₂を含むことを特徴とする請求項22記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、テュードル C. ゲオルギウおよびアンドレアス シュミットにより1997年10月3日に出願された米国仮出願第60/061,262号「セラミックハニカム体の焼成方法」の権利を主張した出願である。

【0002】

発明の属する技術分野

本発明は、コージェライト (cordierite) セラミック・ハニカム構造体の製造方法に関するものである。特に本発明は、雰囲気制御を含む焼成工程を利用した、改善された熱膨脹特性および強度特性を備えたコージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法に関するものである。

【0003】

従来技術

結晶マグネシウム・アルミニウム珪酸塩材料 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) であるコージェライトから作成された一般にハニカム形状を有する構造体は、かなり広い温度範囲に亘って低い熱膨張係数を示すことが知られている。したがって、セラミック体においてこの結晶相の比率が多いと、すばらしい耐熱衝撃性がセラミック体に付与される。

【0004】

このすばらしい耐熱衝撃性および耐火性によって、コージェライトからなる、また主結晶相としてコージェライトに転化された押出し成形されたモノリシックなセラミック・ハニカム構造体は、内燃機関から発生する燃焼排気ガスの処理における触媒の支持体およびフィルタとして広く普及してきた。このような材料から作成される他の有用な製品は、ディーゼル微粒子・フィルタおよび限外濾過装置のような流体用フィルタとして、または、薪ストーブ燃焼器または発電所の脱 NO_x 触媒コンバータの支持体として用いることができる。米国特許第3,885,977号(フロスト外)、第4,001,028号(フロスト外)、第5,114,644号(ビオール外)および第5,258,150号(マーケル外)には、粘土、滑石およびアルミナからなる押出し可能なバッチ混合物からこのようなセ

ラミック体を製造することが記載され、これらの成分は、成形品の焼成時に反応して押出し成形体としてのコージェライトを形成する。

【0005】

これら特許に記載されたようなコージェライト製品は、多くの用途に対して適度な強度と耐熱衝撃特性とを示すものの、自動車用のようなある種の用途では、反復的かつ広範囲の物理的、熱的衝撃にさらされる。故に製品破損の発生率を最小にするために、注意深い包装が必要になる。特にこのような用途に対しては、強度および／または耐熱衝撃性の改良が有益であろう。

【0006】

したがって、本発明の主たる目的は、制御された雰囲気での焼成によって、強度および耐熱衝撃性を向上させたコージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的は、下記の記載から明らかになるであろう。

【0008】

発明の概要

本発明は、改善された強度特性および耐熱衝撃性を示すコージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法を提供するものである。この制御された雰囲気での焼成は、焼成時の収縮を減少させるさらなる利点を有する。

【0009】

本発明は、コージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法に関するもので、この方法は、各原料がその主結晶相がコージェライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でバッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコージェライト形成材料の混合物からなる原料のバッチを配合し、上記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、上記原料に可塑成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、押出しによって上記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、この未焼成ハニカム構造体を乾燥させかつ焼成する各工程を含む。上記未焼成ハニカム構造体の焼成は、下記の4段階加熱工程によって達成される。すなわち、(1)上記未焼

成ハニカム構造体を、先ず約750～850℃の範囲の第1の温度に加熱し、（2）約1250～1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、最後に（3）少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、（4）この少なくとも1390℃で1420℃よりも低い温度を約12時間から20時間維持する。一つの実施例では、上記第1の温度を超える焼成温度において約6%を超えないO₂を含む酸化焼成雰囲気を維持している。改善された強度を備えたコーージェライトセラミック・ハニカム構造体が、この制御された酸化焼成手順によって得られる。

【0010】

他の実施例においても、未焼成ハニカム構造体の焼成を同様の制御された4段階加熱スケジュールによって達成されるが、上記第1の温度を超える焼成温度において、酸化とは反対に、約3%を超えないCOを含む焼成雰囲気を維持している。

【0011】

改善された耐熱衝撃性、強度および焼成収縮率を備えたコーージェライトセラミック・ハニカム構造体が、この制御された還元焼成手順によって得られる。

【0012】

発明の詳細な説明

本発明に従って製造されたコーージェライトセラミック・ハニカム構造体の生産に有用なセラミックバッチのための原料は、適当な材料源から選ぶことができる。高純度粘土、滑石、アルミナ、水酸化アルミニウムやマグネシア（MgO）を生じる原料がこのようなセラミックのために一般に用いられ、それらは満足すべきものである。しかしながら、よく知られているように、コーージェライト製品の熱膨脹特性および耐火性は、カルシア（CaO）やソーダおよびカリのようなアルカリからなる不純物の存在によって悪影響を受ける。したがって、最高の耐火性と耐熱衝撃性が製品に要求される場合には、Ca、Na、Kを含まないバッチの原料が利用されるであろう。

【0013】

熱膨張が極めて低い押出し成形されたコーージェライトセラミック体の製造に用いられる好ましい工業用バッチ材料は、粘土、滑石およびアルミナであり、粘土

は、一般に積重晶癖 (stacked habit) よりむしろ平板状晶癖 (platey habit) を有するカオリナイト粘土からなる。平板状カオリンは積重カオリナイト粘土の予備処理によって生成させることができ、あるいは粘土を含む原料のバッチは、結晶積重を小板に砕く処理によって生成させることができる。

【0014】

ドライバッチを、焼成によってコージェライトに転化させるために適当なプリフォームすなわち未焼成体にするのには、既知の多くの手法のいずれによっても達成することができる。コージェライト製品は多孔性であることが望ましの、上記バッチはバインダと混合され、かつ単純にプリフォームの形状にプレスされ、あるいはホットプレス法によってプリフォームが形成される。

【0015】

セラミックハニカムのような、平らまたは薄い壁を有するコージェライトセラミック製品の工業生産に関し、好ましい成形手法は押出し成形である。押出し成形に適したバッチ混合物は、ドライバッチを適当な液体ビヒクルと混合して調製される。上記ビヒクルは、水と、バッチに対し可塑成形性を与えかつ成形後焼成前の破損に耐える十分な未焼成強度を与えるのに必要な押出し助剤とから構成すればよい。あるいは、押出し助剤をセラミックバッチ材料と混合してもよい。

【0016】

上記押出し助剤は通常、バインダと可塑剤とからなり、従来から使用され、かつこれからも使用されるであろう押出し助剤の具体例はメチルセルロースとステアリン酸アルカリである。一般に25～35%の水を含むこの形式のバッチは十分な可塑性を有し、押出し成形によって極めて薄い、すなわち1mm未満の厚さの壁を備えたプリフォームを容易に形成することができる。可塑化されたバッチは、ロールまたはプレスによっても効果的に成形することができ、ロールされまたはプレスされた部材は、次にそのまま使用されるか、あるいは焼成に先立って、より複雑な形状に組み立てられる。可塑化されたバッチ、すなわち未焼成セラミック体をコージェライトを含有するセラミック製品に転化させるのに用いられる焼成手順は、得られるセラミックの特性に微妙に影響を与える。現在利用されている従来の焼成工程は、典型的に6%以上の O_2 を含む酸化雰囲気を保ちな

がら未焼成体を1340～1450℃の範囲の温度で焼成することからなる。この従来の焼成工程により、コーゼライトを含有する満足すべきセラミック製品が生成されるが、強度および耐熱衝撃性を含む多くの特性は、種々の修正された焼成手順によって修正され、改良されることが判った。

【0017】

本発明の方法によれば、コーゼライト・ハニカム構造体が、4段階の焼成工程を用いることによって得られ、未焼成セラミック・ハニカム構造体は、先ず、体内に存在する有機物の完全燃焼と、吸収されている水分の除去とを完了し得る温度で焼成される。この第1の焼成段階では、約750～850℃の間の範囲の第1の温度での加熱を必要とする。この第1最の焼成段階に続く第2の焼成段階は、O₂ が約6%を超えない酸化雰囲気中で約1250～1350℃の間の範囲の第2の温度でさらに加熱することを含む。第3の焼成段階は、O₂ が約6%を超えない酸化雰囲気を保ちながら未焼成ハニカム構造体を少なくとも1390℃で1420℃を超えない第3の温度でさらに加熱することを含む。最後の第4の焼成段階は、一般的に約12～20時間もあれば十分であるが、セラミック体の完全な結晶化が得られるのに十分な時間、上記ハニカム構造体を1390℃またはそれ以上の温度に維持することを含む。上記第4の均熱（soak）焼成段階の温度が維持されている間、O₂ が約6%を超えない酸化雰囲気が維持される。この酸素の少ない制御された焼成手順を利用すると、標準的な焼成手順を用いて焼成されたコーゼライトセラミックに比較して、強度が向上したコーゼライトセラミック・ハニカム構造体[※]が得られる。

【0018】

上記4段階の焼成手順の好ましい実施の形態においては、下記のような温度範囲が利用された。すなわち、（1）約800℃を最も好ましい温度とする790～810℃の第1の温度範囲、（2）約1280℃を最も好ましい温度とする1275～1285℃の第2の温度範囲、（3）約1403℃を最も好ましい温度とする1400～1405℃の第3の温度範囲。

【0019】

上記4段階焼成手順にとって好ましい焼成速度は下記の通りである。（1）第

1の温度範囲から第2の温度範囲の間は約40～100℃の間の焼成速度が好ましく、(2)第2の温度範囲から第3の温度範囲の間は約10～50℃の間の焼成速度が好ましい。

【0020】

上記4段階焼成手順にとって好ましい雰囲気は、下記の酸化雰囲気を保つことからなる。(1)第1の温度から第2の温度までの焼成の全期間、 O_2 が約5%、(2)第2の温度から第3の温度までの焼成の全期間、 O_2 が約1%、(3)全均熱温度期間中、 O_2 が約2%。

【0021】

上記4段階の焼成サイクルの一つの変形は、第4の均熱焼成段階の温度中、COが2%の還元雰囲気を維持することを含む。この制御された焼成手順を用いて得られるセラミックコーゼライト・ハニカム構造体は、改善された耐熱衝撃性と、標準的な焼成手順を用いて得られる構造体に匹敵する強度を一般的に示す。

【0022】

他の実施例において、未焼成ハニカム構造体の焼成は、同様の第1の焼成段階を備えている。この第1の焼成段階に続く制御された3つの焼成段階は同様の温度スケジュールを有するが、酸化とは反対に、COが2%の還元焼成雰囲気に保たれる。この制御された還元焼成手順を利用すると、標準的な焼成手順を用いて焼成されたコーゼライトセラミックに比較して、改善された耐熱衝撃性、強度および焼成収縮を示すとコーゼライトセラミック・ハニカム構造体を得られる。

【0023】

本発明を実行するための好ましい方法の説明を意図したに過ぎない下記の詳細な実施例を参照することによって、本発明をさらに理解することができるであろう。

【0024】

実施例

コーゼライト含有セラミックの製造に関し適切な、下記の重量%の組成を有する3種類のセラミックバッチを調製した。

【0025】

【表1】

原 料	サンプル1	サンプル2	サンプル3
ジョージア・カオリン・ハイドライトMP粘土	12.5%	12.5%	12.5%
ジョージア・カオリン・グロマックスLL粘土	21%	21%	21%
バレット・ミネラルズ96-76滑石	35%	35%	35%
アルコアHVAFGアルミナ	14%	-	-
アルカンC701RGEアルミナ	-	14%	14%
ユニミン・イムシル・シリシウムジオキシド	2.5%	2.5%	2.5%
再生未焼成材料	12%	12%	12%
メチルセルロース可塑剤/バインダ	2.5%	2.5%	2.5%
ステアリン酸アルカリ押出し助材	0.5%	0.5%	0.5%

3種類のバッチのそれぞれを完全に混合して均質なバッチを形成した。

【0026】

LODIGE (コネチカット州スタンフォード所在) 製のすき型剪断ミキサ内で嵌装したバッチに水を加えることによって、乾燥バッチ材料から個々に3種類の実施例のそれぞれのための押出し成形用バッチを調製した。バッチの全重量の約31%の量の水を加えて、約3分間混合を継続して均質なバッチを得た。3種類の混合されたバッチを個々に約2800psi (19.3MPa) の圧力で押し出して、4.0~5.66インチ (10.16~14.38cm) の直径と、3.8~6.0インチ (9.65~15.24cm) の長さを有し、かつ400セル/平方インチ (61セル/平方センチ) を有するハニカム支持体を形成した。

【0027】

かくして提供された未焼成セラミック・ハニカム支持体を次に乾燥させかつ焼成して、下記の表2および表3に表示した6通りの焼成雰囲気スケジュールのそれぞれに従ってコーージェライトセラミックに転化させた。すべてのセラミック支持体は、表2および表3に従って、同じ時間/温度スケジュールと、異なる焼成雰囲気とを用いて焼成したが、各ハニカム支持体は、未焼成ハニカムセラミックからコーージェライト含有セラミックハニカム体に転化された。

【0028】

表2を詳細に参照すると、そこに報告されている焼成スケジュールは、下記のように類別されている。(1) 1番の焼成スケジュールは、標準的焼成雰囲気からなる焼成スケジュールを表し、(2) 2番の焼成スケジュールは、高酸素焼成

雰囲気を利用した焼成スケジュールを表し、(3) 3番の焼成スケジュールは、低酸素焼成雰囲気を利用した本発明の一実施例を表し、(4) 4～6番の焼成スケジュールは、本発明の還元焼成雰囲気を利用した焼成スケジュールの実施例を表す。

【0029】

【表2】

焼成スケジュールNo.	温度範囲 (°C)	焼成雰囲気
1	800-1160	6%O ₂
	1160-1280	6%O ₂
	1280-1403	6%O ₂
	均熱1403	4%O ₂
2	800-1160	9%O ₂
	1160-1280	9%O ₂
	1280-1403	7%O ₂
	均熱1403	7%O ₂
3	800-1160	5%O ₂
	1160-1280	5%O ₂
	1280-1403	1%O ₂
	均熱1403	2%O ₂
4	800-1160	6%O ₂
	1160-1280	6%O ₂
	1280-1403	6%O ₂
	均熱1403	2%CO
5	800-1160	2%CO
	1160-1280	1%O ₂
	1280-1403	2%CO
	均熱1403	2%CO
6	800-1160	2%CO
	1160-1280	2%CO
	1280-1403	2%CO
	均熱1403	2%CO

【表3】

加熱速度 (°C/時)	温度範囲 (°C)
55	室温-600
86	600-700
100	700-900
93	900-1040
40	1040-1160
72	1160-1280
40	1280-1320
35	1320-1390
7	1390-1397
6	1397-1403

比較可能な3種類の押出し成形および6通りの焼成雰囲気で得られた焼成コーージェライトセラミック・ハニカム体の物理的特性を比較した。下記の表4には、これら個々に押し出されかつ様々に焼成されたハニカム体のそれぞれの評価の結果が報告されている。表4には、形成された各セラミック体についての平均破壊強度係数(MOR)がkPaで示されている。また、種々に形成されたセラミック体について、25～800℃の範囲に亘る組成物の測定によって決定された平均熱膨脹係数(CTE)が 10^{-7} /℃で、さらに、平均寸法収縮率、すなわち、未焼成ハニカム体と焼成されたハニカム体との寸法差を未焼成ハニカム体の寸法で割った数値が%で報告されている。

【0030】

【表4】

押出しサンプル No.	焼成スケジュール	MOR (kPa)	CTE ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	収縮率 (%)
1	1	1000	3.35	2.65
	2	960	---	---
	3	1030	---	---
	4	1025	3.55	2.65
	5	1030	3.95	2.45
	6	1080	4.10	2.35
2	1	935	4.35	1.95
	2	910	---	---
	3	955	---	---
	4	925	3.75	1.95
	5	970	4.25	1.75
	6	985	4.75	1.70
3	1	1045	4.40	2.15
	2	1040	---	---
	3	1060	---	---
	4	1015	4.05	2.15
	5	1075	4.55	1.95
	6	1130	4.95	1.90

上記データを吟味すると下記のことが判る。第1に、低酸素雰囲気条件下で焼成されたコーージェライトセラミック体は、標準すなわち高酸素雰囲気条件下で焼成されたコーージェライトセラミック体が示すMORを上回るMORを示している。この結果は、図1に明瞭に説明されている。すなわち、3番の焼成スケジュールで焼成された3種類の組成物の全てが、1番または2番の焼成スケジュールで焼成された同じ組成物に比較して高いMORを示している。第2に、還元雰囲気

条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体は、標準雰囲気条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体が示すMORを上回るMORを示している。この結果は、図2に明瞭に説明されている。すなわち、6番の焼成スケジュール（焼成中ずっと2%のCOが維持された）で焼成された組成物は、1番の焼成スケジュールの標準雰囲気条件下で焼成された同じ組成物に比較して高いCTEを示している。第3に、還元雰囲気条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体は、標準雰囲気条件下で焼成されたセラミック体が示すMORを上回るMORを示している。この結果は、図3に明瞭に説明されている。すなわち、5番または6番の焼成スケジュールで焼成された3種類の組成物はすべて、1番の焼成スケジュールの標準雰囲気条件下で焼成された同じ組成物に比較して高いMORを示している。最後に、還元雰囲気条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体は、標準雰囲気条件下で焼成されたセラミック体が示す焼成収縮率を下回る焼成収縮率を示している。この結果は、図3に明瞭に説明されている。すなわち、5番または6番の焼成スケジュールで焼成された3種類の組成物はすべて、1番の焼成スケジュールの標準雰囲気条件下で焼成された同じ組成物に比較して低い焼成収縮率を示している。

【0031】

上述の記載から明らかなように、本発明における焼成に利用された雰囲気の変更によって、コーゼライトセラミック・ハニカム構造体の特性が、特に、強度および耐熱衝撃性が影響を受けている。各事例に利用された雰囲気は、コーゼライトセラミック構造体に望まれる特性に基づいて経験的に決定されるべきものであることに注目されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコーゼライト含有ハニカム体が3通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の破壊強度係数（MOR）の比較を示すグラフ

【図2】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコーゼライト含有ハニ

カム体が4通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の熱膨張係数（CTE）の比較を示すグラフ

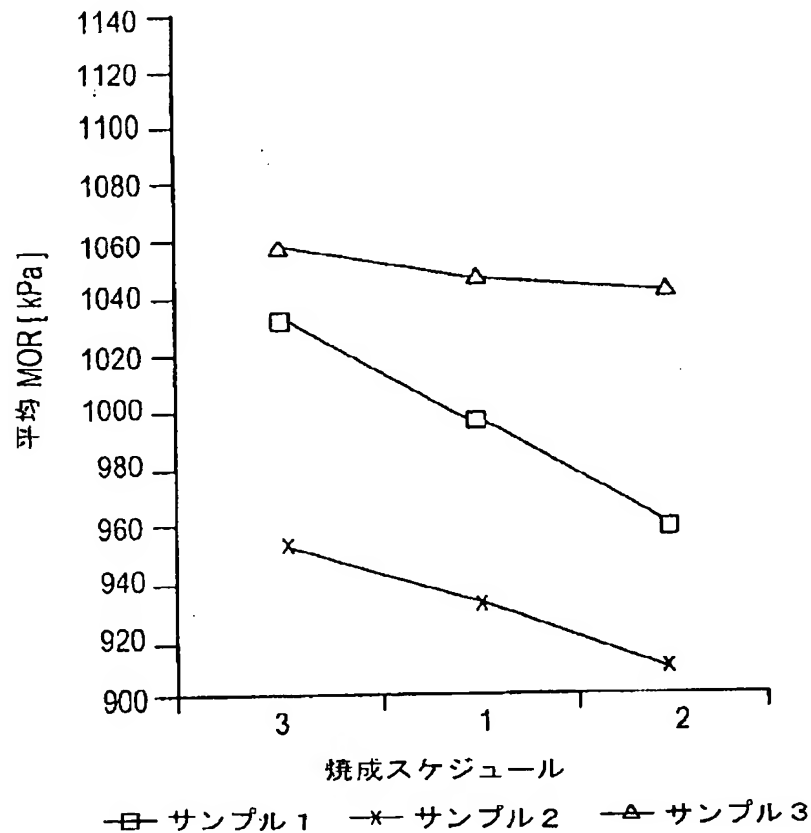
【図3】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコージェライト含有ハニカム体が4通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の破壊強度係数（MOR）の比較を示すグラフ

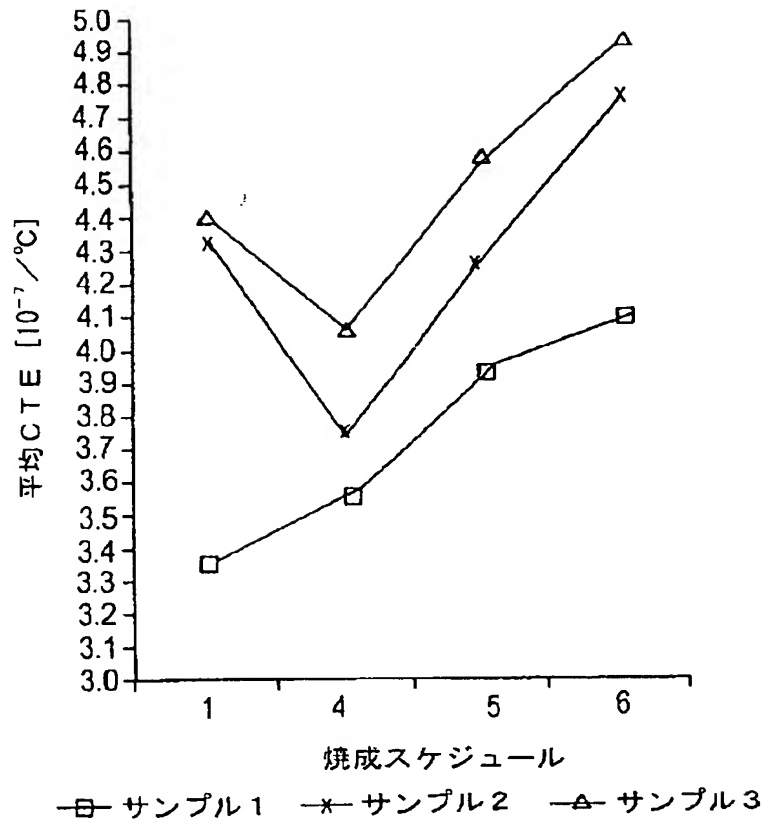
【図4】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコージェライト含有ハニカム体が4通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の熱収縮率の比較を示すグラフ

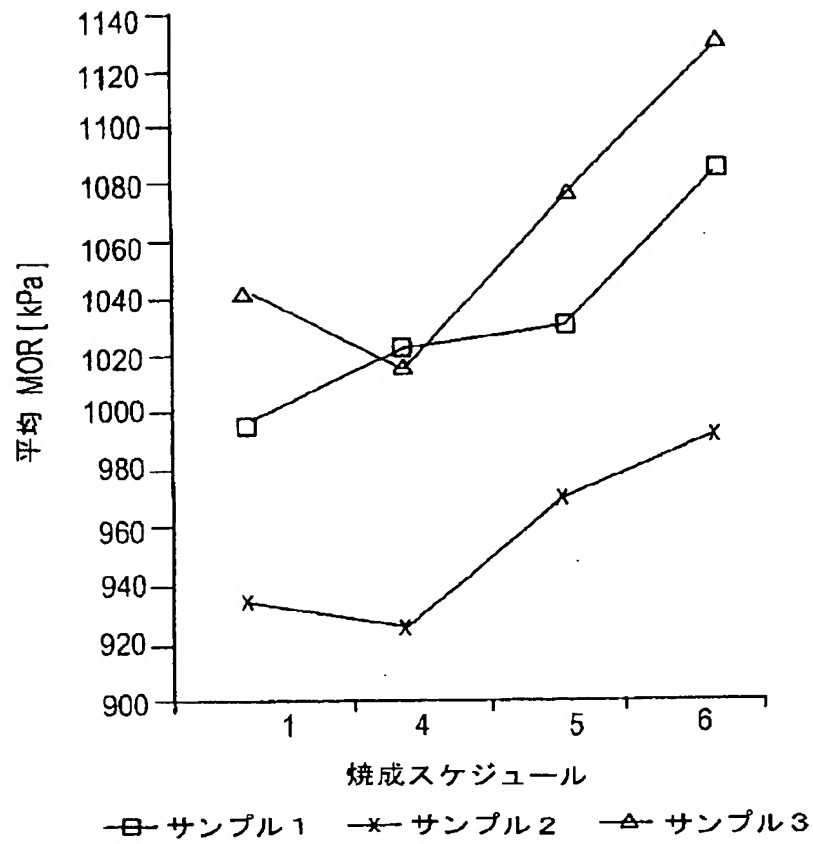
【図1】



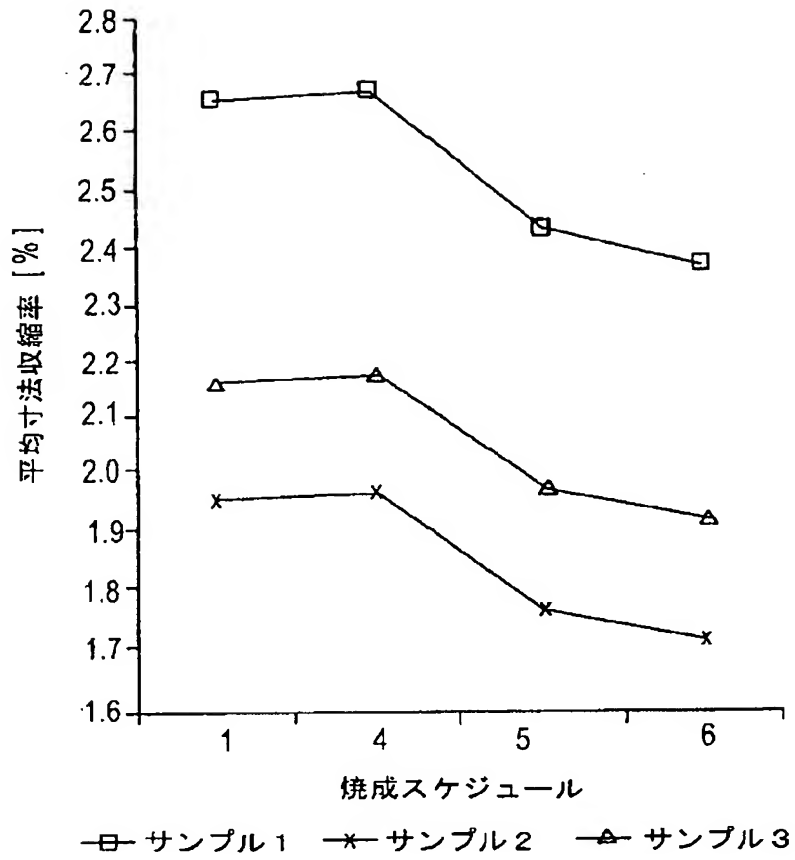
【図2】



【図3】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US98/19008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(6) : C04B 33/32, 35/195 US CL : 264/631, 669, 674 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 264/631, 669, 674 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,262,102 A (WADA) 16 November 1993, see entire document.	1-23
Y	US 5,258,150 A (MERKEL et al) 02 November 1993, see entire document.	1-23
Y	US 3,985,846 A (LUNDSAGER et al) 12 October 1976, see entire document, especially col. 2, line 17.	1-23
Y	US 3,755,204 A (SERGEYS) 28 August 1973, see entire document, especially col. 10, lines 53-55.	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claim of invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claim of invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 DECEMBER 1998		Date of mailing of the international search report 12 JAN 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer JAMES DERRINGTON Telephone No. (703) 308-0661

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C030 AA07 AA36 AA37 CA10 GA21
GA25 GA26 GA28 HA05 HA08

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2001-519310(P2001-519310A)

【公表日】平成13年10月23日(2001.10.23)

【出願番号】特願2000-514861(P2000-514861)

【国際特許分類】

C O 4 B 35/622 (2006.01)

C O 4 B 35/64 (2006.01)

【F I】

C O 4 B 35/00 E

C O 4 B 35/64 C

【手続補正書】

【提出日】平成17年8月25日(2005.8.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項13

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項13】

各原料が、その主結晶相がコージェライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でバッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコージェライト形成材料の混合物からなる原料のバッチを配合し、

前記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、前記原料に可塑成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、

押出しによって前記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、該未焼成ハニカム構造体を乾燥させ、

前記未焼成ハニカム構造体を、約750～850℃の範囲の第1の温度に加熱し、しかる後、約1250～1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、しかる後、少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、しかる後、該第3の温度を約12時間から20時間の均熱期間維持し、前記第1の温度を超える温度における選択された期間、約3%を超えない量のCOを含む還元焼成雰囲気を維持する、

各工程を含むことを特徴とするコージェライト・ハニカム構造体の製造方法。